



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 516 018 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
27.03.1996 Patentblatt 1996/13

(51) Int. Cl. 6: C08F 4/642, C08F 10/00

(21) Anmeldenummer: 92108788.8

(22) Anmeldetag: 25.05.1992

### (54) Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit breiter Molmassenverteilung

Process for preparing olefin polymers with large molecular weight distribution

Procédé de préparation de polyoléfines à large distribution de poids moléculaire

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(72) Erfinder:

- Winter, Andreas, Dr.  
W-6246 Glashütten 2 (DE)
- Dolle, Volker, Dr.  
W-6233 Kelkheim am Taunus (DE)
- Spaleck, Walter, Dr.  
W-6237 Liederbach (DE)

(30) Priorität: 27.05.1991 DE 4117259

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 128 045	EP-A- 0 128 046
EP-A- 0 226 463	EP-A- 0 310 734
EP-A- 0 399 348	

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.12.1992 Patentblatt 1992/49

(60) Teilanmeldung: 95114875.8

(73) Patentinhaber: HOECHST  
AKTIENGESELLSCHAFT  
D-65926 Frankfurt am Main (DE)

EP 0 516 018 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Von Metallocenkatalysatoren in Verbindung mit Aluminoxanen ist bekannt, daß sie Olefine zu Polyolefinen mit enger Molmassenverteilung ( $M_w/M_n$  von 2-3) polymerisieren können (J. Polym. Sci., Pol. Chem. Ed. 23 (1985) 2117; EP-A 302 424). Solche eng verteilten Polyolefine eignen sich beispielsweise für Anwendungen im Präzisionsspritzguß, Spritzguß allgemein und für die Faserherstellung. Für zahlreiche Anwendungen wie beispielsweise Tiefziehen, Ertrudieren, Hohlkörperblasformen sowie für die Herstellung von Polyolefinschäumen und Folien werden breitere oder bimodale Molmassenverteilungen gefordert.

Für Polyethylen wurde vorgeschlagen, solche Produkte durch Verwendung von zwei oder mehr Metallocenkatalysatoren bei der Polymerisation zu realisieren (EP-A 128 045); die beschriebenen Systeme sind jedoch achirale Katalysatoren und würden bei der Polymerisation von Propen ataktisches Polypropylen liefern. Ataktisches Polypropylen ist als Konstruktionswerkstoff jedoch ungeeignet.

Die Herstellung von Stereoblockpolypropylen mit  $M_w/M_n$  von 13-15 ist aus DE-OS 3 640 924 bekannt. Diese Katalysatorsysteme sind ebenfalls nicht geeignet, Polyolefine hoher Taktizität zu bilden. Ferner sind die bei technisch relevanten Polymerisationstemperaturen realisierbaren Aktivitäten der Metallocene und die Molmassen der Polymerprodukte zu gering. Darüberhinaus liefern die vorgeschlagenen Katalysatoren bei solchen Polymerisationstemperaturen nur ataktisches Polymer.

In der EP-A 310 734 werden Katalysatorsysteme bestehend aus einer Mischung eines Hafnocens und eines Zirkonocens zur Herstellung von Polypropylen vorgeschlagen. Die Produkte haben breite bis bimodale Verteilungen mit  $M_w/M_n$  von 3,7 bis 10,3.

Unter Verwendung nur eines Hafnocenkatalysators wird bei einer bestimmten Polymerisationstemperatur gemäß EP-A 355 439 breitverteiles Polypropylen erhalten.

Syndiotaktisches Polypropylen mit breiter Verteilung wird in der EP-A 387 691 ( $M_w/M_n$  bis 6,4) bei Verwendung eines Hafnocens beschrieben.

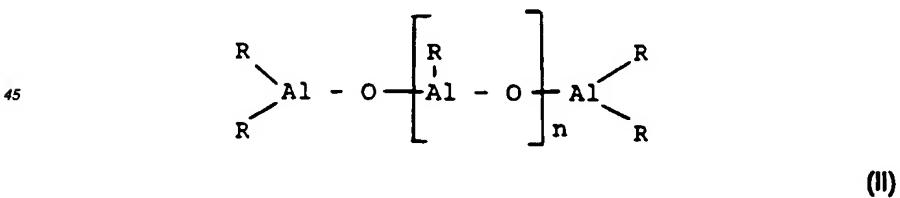
Gemeinsame Nachteile dieser Verfahren sind die für industrielle Anwendungen zu hohen Kosten für die Hafniumkatalysatoren in Verbindung mit ihrer niedrigen Polymerisationsaktivität, die zusätzlich eine umfassende kostenintensive Reinigung des hergestellten Polymers von Katalysatorresten erforderlich macht.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Katalysatorsystem und ein Verfahren zu finden, mittels dessen Polyolefine mit breiter, bimodaler oder multimodaler Verteilung hergestellt werden können, welches die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet.

Gelöst wird die Aufgabe durch Verwendung eines Katalysatorsystems bestehend aus mindestens zwei stereorigiden Zirkonocenen und einer Aluminiumverbindung als Cokatalysator.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines Polyoleins mit einer Molmassenverteilung  $M_w/M_n \geq 3,0$ , die monomodal, bimodal oder multimodal sein kann, durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel  $R^aCH=CHR^b$ , worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) und einem Aluminoxan der Formel II

40



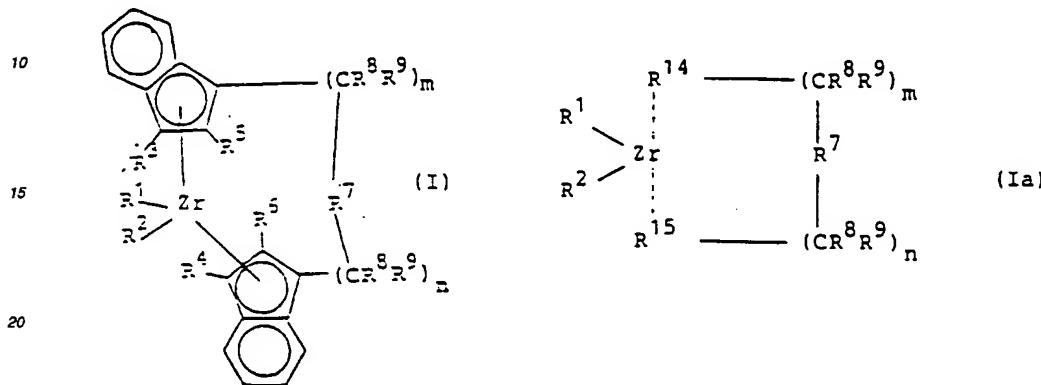
50

für den linearen Typ und/oder der Formel III

55

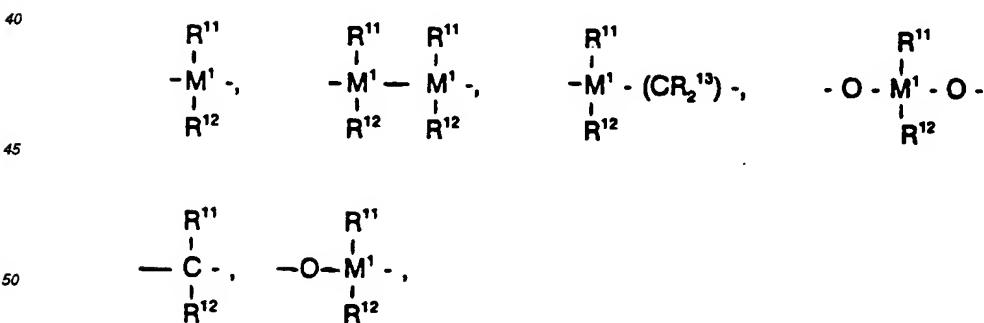


für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste R gleich oder verschieden sein können und eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, oder anstelle des Aluminoxans aus einer Mischung eines Aluminoxans der Formel II und/oder der Formel III mit einer Verbindung AlR<sub>3</sub> besteht, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetallkomponente mindestens ein Zirkonocen der Formel I und mindestens ein Zirkonocen der Formel Ia oder alternativ mindestens 2 Zirkonocene der Formel I verwendet werden



worin

- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>      gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,
- R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>      gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, einen -NR<sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>10</sup> oder -PR<sub>2</sub><sup>10</sup>-Rest bedeuten, worin R<sup>10</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist,
- R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>      gleich oder verschieden sind und die für R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> nicht Wasserstoff sind,
- R<sup>7</sup>



- R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup>      =BR<sup>11</sup>, =AlR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO, =PR<sup>11</sup> oder =P(O)R<sup>11</sup> ist, wobei
- gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-

EP 0 516 018 B1

Arylalkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und M<sup>1</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

5 R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>11</sup> genannte Bedeutung haben,  
 R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zirkonatom eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten und m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

Alkyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

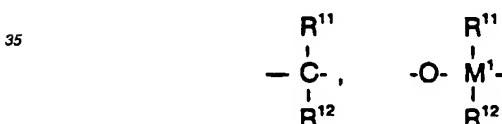
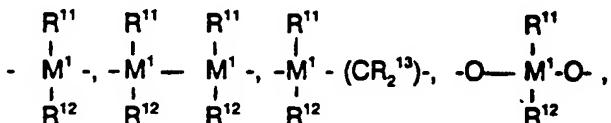
R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub><sup>-</sup>, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub><sup>-</sup>, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub><sup>-</sup>, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub><sup>-</sup>, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub><sup>-</sup>, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub><sup>-</sup>, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub><sup>-</sup>, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub><sup>-</sup>, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatomen, vorzugsweise Chlor.

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, bevorzugt ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub><sup>+</sup>, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub><sup>+</sup>, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, einen -NR<sub>2</sub><sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>10</sup> oder -PR<sub>2</sub><sup>10</sup>-Rest, worin R<sup>10</sup> ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratorm, oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub><sup>+</sup>, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub><sup>+</sup>, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe ist. Besonders bevorzugt sind R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff.

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und haben die für R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> beschriebene Bedeutung, mit der Maßgabe, daß R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> nicht Wasserstoff sein dürfen. Bevorzugt sind R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, das halogeniert sein kann, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl oder Trifluormethyl, insbesondere Methyl.

R<sup>7</sup> ist

25



=BR<sup>11</sup>, =AIR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO, =PR<sup>11</sup> oder =P(O)R<sup>11</sup>, wobei R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub><sup>+</sup>, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub><sup>+</sup>, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentailuorphenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub><sup>+</sup>, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub><sup>+</sup>, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub><sup>+</sup>, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub><sup>+</sup>, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub><sup>+</sup>, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyarylgruppe bedeuten, oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

M1 ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

R<sup>7</sup> ist vorzugsweise =CR<sub>11</sub>R<sup>12</sup>, =SiR<sub>11</sub>R<sup>12</sup>, =GeR<sub>11</sub>R<sup>12</sup>, -O-, -S-, =SO, =PB<sub>11</sub> oder =P(O)R<sub>11</sub>

$R^8$  und  $R^9$  sind gleich oder verschieden und haben die für  $R^{11}$  genannte Bedeutung.

m und n sind gleich oder verschieden und haben die für  $\mathbb{N}^n$  genommene Bedeutung.  
 m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2 bevorzugt null oder 1 ist.

Bevorzugt sind R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> Fluorenyl, Indenyl und Cyclopentadienyl, wobei diese Grundkörper noch zusätzliche Substituenten in der Reduzierung von R<sup>11</sup> tragen können.

Somit sind die besonders bevorzugten Metallocene solche, bei denen in Formel I, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind, z.B. Methyl- oder Ethyl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Alkyl-W<sub>n</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (n=1-5), F<sub>3</sub>C-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u.s.w.

sind und Methyl oder Chlor, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R<sup>7</sup> einen Rest



10 und n plus m null oder 1 bedeuten; insbesondere die in den Ausführungsbeispielen aufgeführten Verbindungen.  
Unter den in den Ausführungsbeispielen genannten Verbindungen I besitzen rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid besondere Bedeutung.

15 Die besonders bevorzugten Metallocene der Formel Ia sind solche bei denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R<sup>7</sup> einen Rest



25 n+m null oder 1 und  
R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind Fluorenyl, Indenyl oder ein substituiertes Cyclopentadienyl bedeuten, insbesondere die in den Ausführungsbeispielen aufgeführten Verbindungen Ia.  
Besondere Bedeutung besitzen somit rac-Phenyl(methyl)silyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, Isopropyliden(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2,3,5-trimethyl-1-cyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylgermyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl, rac-Phenyl(vinyl)silyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid,

35  $\text{rac-H}_2\overline{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(indenyl)}_2\text{zirkondichlorid,}$

rac-Dimethylsilyl(2,4-dimethylcyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Isopropyliden(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Ethylen(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Methylen(3-t-butyl-1-cyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(4,7-dimethyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid.

40 Die Metallocene mit C<sub>2</sub>-Symmetrie (Unterfall von Verbindungen der Formel Ia; beispielsweise R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>C(Fluorenyl)(Cyclopentadienyl)zirkondimethyl) werden zur Herstellung von syndiotaktischem Anteil im Polyolefin eingesetzt.

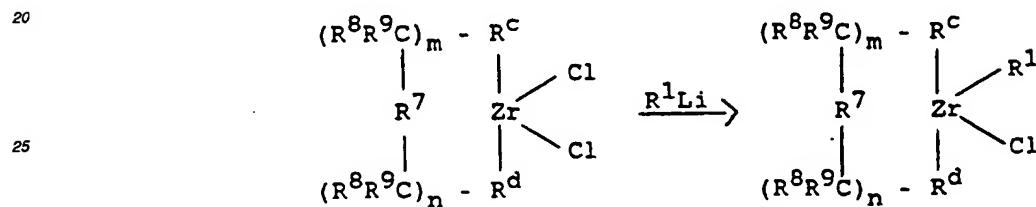
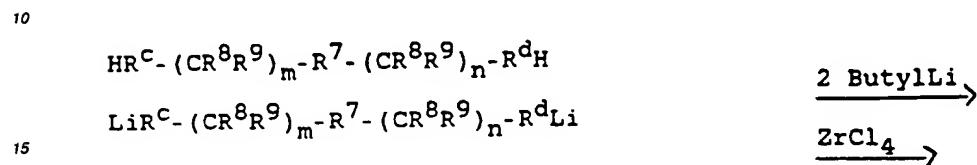
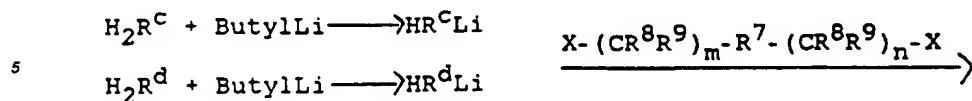
Der Begriff C<sub>2</sub>-Symmetrie bedeutet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung, daß die entsprechenden Metallocene senkrecht zur Ebene, die von Zr, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> aufgespannt wird, eine Spiegelebene besitzen. Die Winkelhalbierende von  $\times R^1-Zr-R^2$  verläuft in dieser Spiegelebene. Diese Symmetriebetrachtung beschränkt sich auf einen Teil des Zirconocenmoleküls, d.h. die Brücke -(CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>)<sub>n</sub>-R<sup>7</sup>-(CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>)<sub>m</sub>- wird nicht berücksichtigt. Ferner ist der Begriff C<sub>2</sub>-Symmetrie formal oder idealisiert zu verstehen. So bleiben z.B. Verschiebungen im genannten Molekülteil, die durch die Brücke hervorgerufen werden können und nur einer Strukturaufklärung zugänglich sind, für die Zwecke der vorliegenden Erfindung außer Betracht.

50 Die chiralen Metallocene werden als Racemat zur Herstellung von hochisotaktischen Polyolefinen eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen ist ein optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden sollte jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann. Wird die meso-Form nicht abgetrennt, entsteht neben isotaktischen Polymeren auch ataktisches Polymer. Für bestimmte Anwendungen - weiche Formkörper beispielsweise - kann dies durchaus wünschenswert sein.

55 Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

EP 0 516 018 B1

Die Metallocene I und II können prinzipiell nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:



30

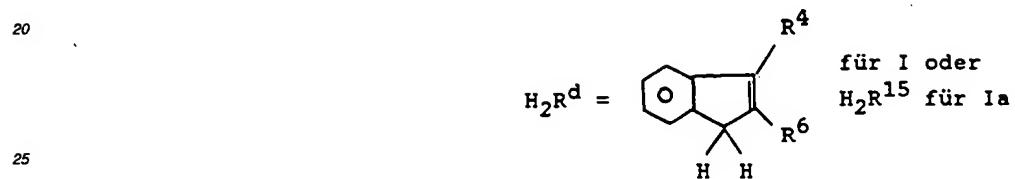
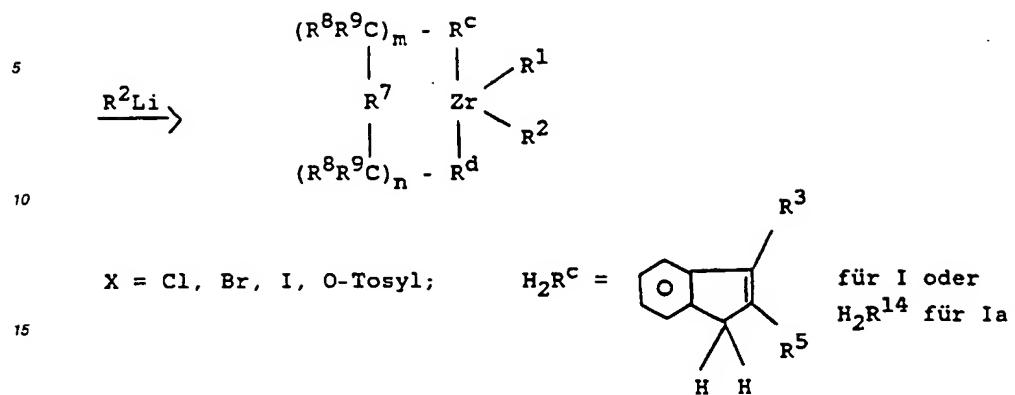
35

40

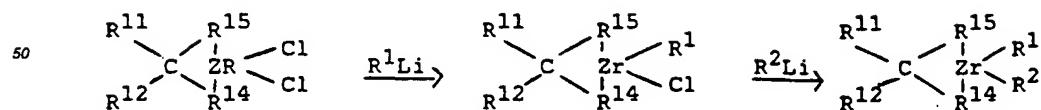
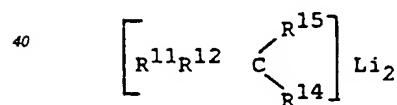
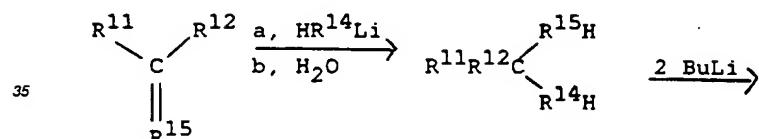
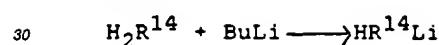
45

50

55



oder



55

(vgl. Journal of Organomet. Chem. (1985) 63-67 und EP-A 320762)

(vgl. Journal of Organometal. Chem. (1985) 30-37 und Lit. X 325/32)

Die Auswahl der Metallocene für die Polymerisation von Olefinen zu breit- oder mehrmodal verteiltem Polyolefin kann durch jeweils eine Testpolymerisation pro Metallocen erfolgen.

EP 0 516 018 B1

Dabei wird das Olefin zum Polyolefin polymerisiert und dessen mittleres Molekulargewicht  $M_w$  sowie dessen Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Je nach gewünschter Molmassenverteilung werden dann die Metallocene kombiniert.

Unter Einbezug der Polymerisationsaktivitäten ist man mittels Computersimulation der kombinierten Gelpermeationskurven ohne weiteres in der Lage, über die Art der Metallocene und über das Mengenverhältnis der Metallocene untereinander, jede gewünschte Molmassenverteilung einzustellen.

Die Zahl der erfindungsgemäß zu verwendenden Zirkonocene beträgt bevorzugt 2 oder 3, insbesondere 2. Es kann jedoch auch eine größere Anzahl (wie z.B. 4 oder 5) in beliebiger Kombination von I und II eingesetzt werden.

Unter Einbeziehung der Polymerisationsaktivitäten und Molmassen bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen, in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler oder in Gegenwart von Comonomeren, kann das Rechensimulationsmodell noch weiter verfeinert und die Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens noch verbessert werden.

Als Cokatalysator wird ein Aluminoxan der Formel II und/oder III verwendet, wobei n eine ganze Zahl von 0 - 50, bevorzugt 10 - 35, bedeutet.

15 Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl. Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind. Statt des Aluminoxans kann bei der Polymerisation als Cokatalysator eine Mischung bestehend aus Aluminoxan und  $AlR_3$  verwendet werden, wobei R die oben angeführte Bedeutung hat.

20 Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ( $AlR_3 + AlR'_3$ ) mit 25 Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, die Metallocene vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion jeweils getrennt oder zusammen 30 als Mischung mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Metallocene wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt werden dabei die Metallocene als Feststoff in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol oder ein  $C_6-C_{10}$ -Kohlenwas-35 serstoff verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Die Metallocene können in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise werden sie jedoch in einer Menge von  $10^{-4} \cdot 1$  mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei 40 einer Temperatur von -78°C bis 100°C, vorzugsweise 0 bis 70°C.

Die Metallocene können auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

45 Eine weitere mögliche Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel  $R_xNH_{4-x}BR'_4$  oder der Formel  $R_3PHBR'_4$  als Cokatalysator verwendet. Dabei sind x= 1,2 oder 3, R= Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und R'= Aryl, das auch fluoriert oder teifluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt der Metallocene mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004).

50 Zur Entfernung von im Olefin vorhandener Katalysatorgifte ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise  $AlMe_3$  oder  $AlEt_3$  vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein-oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel  $R^a\text{-CH=CH-}R^b$ . In dieser Formel sind  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen.  $R^a$  und  $R^b$  können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind 55

**EP 0 516 018 B1**

Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere werden Propylen und Ethylen polymerisiert.

Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Unterschiedliche Wasserstoffansprechbarkeit der Metallocene, sowie die Möglichkeit, die Wasserstoffmenge während der Polymerisation zu verändern kann zu einer weiteren gewünschten Verbreiterung der Molmassenverteilung führen.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

Dabei werden normalerweise die Metallocene in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminiumoxan oder die Mischung Aluminoxan/AlR<sub>3</sub> wird normalerweise in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Decan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt. Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselfraktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die beschriebenen Metallocene im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 20 und 80°C mit hoher Polymerisationsaktivität Polymere mit breiter, bimodaler oder multimodaler Molmassenverteilung, hoher Molmasse, hoher Stereospezifität und guter Kornmorphologie erzeugen.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich besonders gut zur Herstellung von Folien, insbesondere transparenter Folien, Tiefziehanwendungen, Polyolefinschäume, Extrusionsanwendungen sowie für die Herstellung transparenter Hohlkörper und für das Hohlkörperblasformen allgemein.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten

VZ= Viskositätszahl in cm<sup>3</sup>/g

M<sub>w</sub>= Molmassengewichtsmittel in g/mol ] ermittelt durch

M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>= Molmassendispersität ] Gelpermeationschromatographie

II= Isotaktischer Index (mm + 1/2 mr) ] ermittelt durch <sup>13</sup>C-NMR-

SI= Syndiotaktischer Index (rr + 1/2 mr) ] Spektroskopie

MFI (230/5) = Schmelzindex, gemessen nach DIN 53735; 230°C Schmelztemperatur und 5 kg Belastungsgewicht.

**Beispiel 1**

Ein trockener 24-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt. Dann wurden 39 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylaluminioxans war n = 19) zugegeben, und der Ansatz wurde 15 Minuten bei 30°C gerührt.

Parallel dazu wurden 13,5 mg (0,025 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 51,0 mg (0,10 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(1-indenyl)zirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung (20 mmol) aufgelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben.

Bei 30°C wurden 3 h polymerisiert. Beendet wurde die Polymerisation durch Zugabe von 12 l CO<sub>2</sub>-Gas. Es wurden 1,85 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallocenmischung von 9,6 kg PP/g Metallocen x h, erhalten. VZ = 331 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 411000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 8,5; II = 96,9 %.

Beispiel 2

5 Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocenmischkomponente wurden jedoch 11,2 mg (0,025 mmol) rac-Ethylen-(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 13,9 mg (0,025 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid eingesetzt; die Polymerisationstemperatur betrug 60°C und die Polymerisationszeit war 1 h.  
Es wurden 2,45 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallocenmischung von 97,6 kg PP/g Metallocen x h, erhalten. VZ = 255 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 385000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 7,5.  
Durch Fraktionierung ließ sich das erhaltene Polymer in eine Fraktion isotaktisches Polypropylen (II > 96 %) und eine Fraktion syndiotaktisches Polypropylen (SI > 96 %) auf trennen. Das Mengenverhältnis betrug etwa 1:1.

10 Beispiel 3

15 Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocenmischungskomponente wurden jedoch 5,4 mg (0,010 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 5,4 mg (0,013 mmol) Dimethylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid eingesetzt, die Polymerisationstemperatur war 70°C, und die Polymerisationszeit betrug 1 h.  
Es wurden 2,2 kg einer Mischung aus etwa zwei Teilen isotaktischem und einem Teil syndiotaktischem Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallmischung von 203,7 kg PP/g Metallocen x h, erhalten. VZ = 172 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 186500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,0.

20 Beispiel 4

25 Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocenmischungskomponenten wurden jedoch 4,8 mg (0,01 mmol) rac-Me<sub>2</sub>Si(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 21,2 mg (0,05 mmol) rac-Me<sub>2</sub>Si(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid eingesetzt und die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.  
Es wurden 2,57 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallocenmischung von 32,9 kg PP/g Metallocen x h, erhalten. VZ = 194 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 261000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 7,9, II = 98,5%.

30 Beispiel 5

35 Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocenmischungskomponente wurden jedoch 4,5 mg (0,008 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 6,6 mg (0,015 mmol) rac-Dimethylsilyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid eingesetzt. Die Polymerisationszeit war eine Stunde, und die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.  
Es wurden 1,35 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallocenmischung von 121,6 kg PP/g Metallocen x h erhalten. VZ = 154 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 133000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 5,2, II = 96,0 %.

35 Beispiel 6

40 Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocenmischungskomponenten wurden jedoch 2,4 mg (0,005 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 2,5 mg (0,005 mmol) rac-Dimethylgermyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet. Die beiden Metallocene wurden getrennt in jeweils 7,5 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung aufgelöst, nach 15 Minuten wurden diese Lösungen in das Polymerisationssystem eindosiert. Es wurde bei 70°C 1 h polymerisiert.  
Es wurden 1,57 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 320,4 kg PP/g Metallocen x h erhalten. VZ = 105 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 114000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 4,1, II = 96,3 %.

45 Beispiel 7

50 Beispiel 6 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 4,8 mg (0,01 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 1,5 mg (0,004 mmol) rac-Dimethylsilyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl verwendet.  
Es wurden 2,08 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 330,2 kg PP/g Metallocen x h erhalten. VZ = 121 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 101900 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 4,0, II = 96,0 %.

Beispiel 8

55 Beispiel 6 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 2,7 mg (0,005 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 20,5 mg (0,04 mmol) rac-Phenyl(vinyl)silyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet.  
Es wurden 2,17 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 93,5 kg PP/g Metallocen x h erhalten. VZ = 102 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 79400 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,3, II = 96,9 %.

## Beispiel 9

Beispiel 6 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 4,8 mg (0,01 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 9,2 mg (0,02 mmol)

5



10 verwendet.

Es wurden 1,82 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 130 kg PP/g Metallocen erhalten.

VZ = 145 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 185500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,6, II = 96,8 %.

15 Beispiel 10

Beispiel 6 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 2,7 mg (0,005 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 2,4 mg (0,006 mmol) rac-Dimethylsilyl(2,4-dimethylcyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet.

20 Es wurden 1,31 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 256,9 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 118 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 129500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,8, II = 98,0 %.

Beispiel 11

25

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 26,9 mg (0,05 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 32,5 mg (0,08 mmol) rac-Dimethylsilyl(2,4-dimethylcyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet. Die Polymerisationszeit war 2 h. Es wurden 2,32 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 19,5 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.

30

VZ = 386 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 436000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 7,2, II = 98,5 %.

Beispiel 12

35

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 9,2 mg (0,02 mmol) rac-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 8,6 mg (0,02 mmol) rac-Dimethylmethylen(1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet und die Polymerisationstemperatur betrug 50°C. Es wurden 1,42 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 26,6 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 101 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 123000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 8,5, II = 91,6 %.

40 Beispiel 13

Ein trockener 24-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 24 N dm<sup>3</sup> Wasserstoff sowie 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt.

45

Dann wurden 10 ml einer toluolischen Trimethylaluminiumlösung (entsprechend 26 mmol AlMe<sub>3</sub>) zugegeben und der Ansatz 15 Minuten bei 40°C gerührt.

Parallel dazu wurden 5,4 mg (0,01 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 4,9 mg (0,01 mmol) rac-Dimethylgermyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> Methylalumininoxanlösung (20 mmol Al, Toluol) aufgelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben. Der Reaktorinhalt wurde in 3 Minuten auf 65°C gebracht und bei dieser Temperatur wurde eine Stunde polymerisiert.

50

Durch Zugabe von 12 l CO<sub>2</sub>-Gas wurde die Polymerisation gestoppt, überschüssiges Propylen abgegast und das Polymerpulver bei 80°C/100 mbar getrocknet.

Es wurden 2,25 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallocenmischung von 218,5 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 91 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 72800 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 4,6, II = 96,8 %.

55

## EP 0 516 018 B1

### Beispiel 14

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 5,4 mg (0,010 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 27,0 mg (0,056 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet und die Polymerisationstemperatur war 50°C, die Polymerisationszeit 1,5 h.

Es wurden 1,51 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 31,1 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 187 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 132500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 4,1, II = 97,6 %.

### Beispiel 15

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 4,8 mg (0,010 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 7,0 mg (0,017 mmol) rac-Ethylen(1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet. Die Polymerisationstemperatur war 50°C und die Polymerisationsdauer 1 h.

Es wurden 1,50 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 127,1 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 125 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 129500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 5,3, II = 95,4 %.

### Beispiel 16

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 6,0 mg (0,010 mmol) rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, 6,0 mg (0,013 mmol) rac-Dimethylsilyl(1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 36,0 mg (0,083 mmol) rac-Dimethylsilyl(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet, die Polymerisationstemperatur betrug 40°C und die Polymerisationsdauer war 2 h.

Es wurden 1,79 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 18,6 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 267 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 293000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 5,7, II = 98,0 %, MFI (230/5) = 24,6 dgmin<sup>-1</sup>.

### Beispiel 17

Ein trockener 24-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen sowie mit 20 ml einer toluolischen Trimethylaluminiumlösung (entsprechend 52 mmol AlMe<sub>3</sub>) befüllt. Der Ansatz wurde bei 30°C 15 Minuten gerührt.

Parallel dazu wurden 3,0 mg (0,005 mmol) rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, 2,0 mg (0,004 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 2,0 mg (0,004 mmol) rac-Dimethylgermyl(1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid in 20 cm<sup>3</sup> Methylaluminoxanlösung (27 mmol Al, Toluol) aufgelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben.

Bei 65°C wurde 1,5 h polymerisiert.

Es wurden 1,59 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 151,4 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 153 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 195000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 5,8, II = 96,0%, MFI (230/5) = 87 dgmin<sup>-1</sup>.

### Beispiel 18

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 6,0 mg (0,01 mmol) rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 45,0 mg (0,108 mmol) rac-Methylen(3-t-butyl-1-cyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet, die Polymerisationstemperatur war 40°C und die Polymerisationsdauer 4 h.

Es wurden 1,63 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 8,0 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 358 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 354000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 12,5, II = 93,5 %.

### Beispiel 19

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 6,0 mg (0,010 mmol) rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 6,0 mg (0,012 mmol) rac-Dimethylsilyl(4,7-dimethyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet, die Polymerisationstemperatur war 40°C, die Polymerisationsdauer 2 h.

Es wurden 0,85 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 35,4 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 324 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 352500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 15,5, II = 95,3 %.

## EP 0 516 018 B1

### Beispiel 20

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 6,0 mg (0,010 mmol) rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid und 7,2 mg (0,016 mmol) rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet. Die Polymerisationstemperatur war 50°C, die Polymerisationsdauer 2 h.

Es wurden 1,44 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 54,6 kg PP/g Metallocen x h erhalten.  
VZ = 227 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 406000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 8,0, II = 97,1 %.

### 10 Beispiel 21

Beispiel 20 wurde wiederholt, zusätzlich wurden jedoch während der Polymerisation kontinuierlich 75 g Ethylen zudosiert. Die Polymerisationstemperatur war 60°C und die Polymerisationszeit 1 h.

Es wurden 1,65 kg Ethylen-Propylen-Copolymer, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 125,0 kg Copolymer/g Metallocen x h erhalten.  
VZ = 291 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 387000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 7,4; 4,2 % Ethylengehalt mit überwiegend isoliert eingebauten Ethylen-einheiten (<sup>13</sup>C-NMR-Analyse).

### Beispiel 22

Beispiel 21 wurde wiederholt, 300 g Ethylen wurden jedoch erst nach 30 Minuten Polymerisationszeit zugegeben. Es wurden 1,49 kg Copolymer erhalten, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 112,9 kg Copolymer/g Metallocen x h.  
VZ = 357 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 449000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 8,8. Das Polymerprodukt lässt sich durch Fraktionierung (Dekan, Diethylether) in einen Polypropylenanteil und einen Ethylen-Propylen-Kautschukanteil auftrennen. Ethylengehalt des Copolymers 18,4 %.

### Beispiel 23

Ein trockener 150 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 80 dm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzinschniffes mit dem Siedebereich 100-120°C gefüllt. Dann wurde der Gasraum durch 5-maliges Aufdrücken von 2 bar Propylen und Entspannen stickstofffrei gespült.

Nach Zugabe von 50 l flüssigem Propylen wurden 64 cm<sup>3</sup> toluolische Methylalumininoxanlösung (entsprechend 100 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 990 g/mol) zugegeben und der Reaktorinhalt auf 50°C aufgeheizt. Durch Zudosierung von Wasserstoff wurde ein Wasserstoffgehalt im Gasraum des Reaktors von 0,1 % eingestellt und später dann durch Nachdosierung während der gesamten Polymerisationszeit gehalten (Überprüfung on-Line durch Gaschromatographie).

15,3 mg rac-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (0,033 mmol), 6,3 mg rac-Phenyl(Methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (0,012 mmol) und 7,0 mg rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (0,012 mmol) wurden in 32 ml toluolischer Methylalumininoxanlösung (entsprechend 50 mmol Al) gelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben.

Durch Kühlung wurde der Reaktor 7 h bei 50°C Polymerisationstemperatur gehalten, dann wurde durch Zugabe von 2 bar CO<sub>2</sub>-Gas die Polymerisation gestoppt und das gebildete Polymere auf einer Drucknutsche vom Suspensionsmedium abgetrennt. Die Trocknung des Produktes erfolgte 24 h bei 80°C/200 mbar. Es wurden 16,4 kg Polymerpulver, entsprechend einer Metallocenaktivität von 81,9 kgPP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 206 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 248 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,4  
II = 97,9 %; MFI (230/5) = 32 g/10 min, Schmp.: 151°C

Das Produkt wies folgende mechanische Daten auf:  
Zug-E-Modul (nach DIN 53457-Z) 1430 Nmm<sup>-2</sup>; Kerbschlagzähigkeit (a<sub>kv</sub> nach DIN 53453) bei 23°C 5mJmm<sup>-2</sup>; Jzod-Schlagzähigkeit (nach ISO 180/1 C) bei 23°C 69 mJmm<sup>-2</sup> und bei -30°C 12 mJmm<sup>-2</sup>; Jzod-Kerbschlagzähigkeit (nach ISO 180/1 A) bei 23°C 3 mJmm<sup>-2</sup> und bei -30°C 2 mJmm<sup>-2</sup>; Kugeldruckhärte (Preßkörper, getempert, 358 N) 84 Nmm<sup>-2</sup> und Kugeldruckhärte (Spritzkörper, 358 N, nach DIN 53456) 75 Nmm<sup>-2</sup>.

### Beispiel 24

Beispiel 23 wurde wiederholt, die Metallocenmischung bestand jedoch aus 6,3 mg rac-Phenyl(Methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (0,012 mmol) und 2,9 mg rac-Dimethylsilyl(1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (0,006 mmol). Für die Polymerisation wurde kein Wasserstoff verwendet.  
Nach 20 h wurde die Polymerisation beendet.

EP 0 516 018 B1

Es wurden 18,7 kg Polymerpulver, entsprechend einer Metallocenaktivität von 101,6 kgPP/g Metallocen x h erhalten.  
 VZ = 202 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 296 000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 7,9; II = 96,4 %;  
 MFI (230/5) = 39 g/10 min; Schmp. = 148°C.

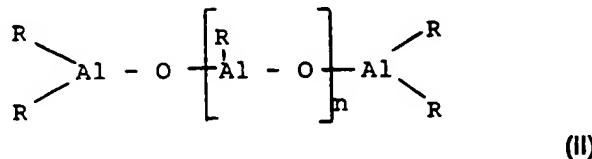
Das Produkt wies folgende mechanische Daten auf:

5 Zug-E-Modul (nach DIN 5347-Z) 1280 Nmm<sup>-2</sup>; Kerbschlagzähigkeit (a<sub>KV</sub> nach DIN 53453) bei 23°C 3 mJmm<sup>-2</sup>; Jzod-Schlagzähigkeit (nach ISO 180/1 C) bei 23°C 65 mJmm<sup>-2</sup> und bei -30°C 11 mJmm<sup>-2</sup>; Jzod-Kerbschlagzähigkeit (nach ISO 180/1 A) bei 23°C 3 mJmm<sup>-2</sup> und bei -30°C 2 mJmm<sup>-2</sup>; Kugeldruckhärten 77 Nmm<sup>-2</sup> (Preßkörper, getempert, 358 N) und 71 Nmm<sup>-2</sup> (Spritzkörper, 358 N, nach DIN 53 456).

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins mit einer Molmassenverteilung M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> ≥ 3,0, die monomodal, bimodal oder multimodal sein kann, durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel R<sup>a</sup>CH=CHR<sup>b</sup>, worin R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von 15 -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) und einem Aluminoxan der Formel II

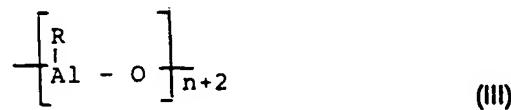
20



25

für den linearen Typ und/oder der Formel III

30



35

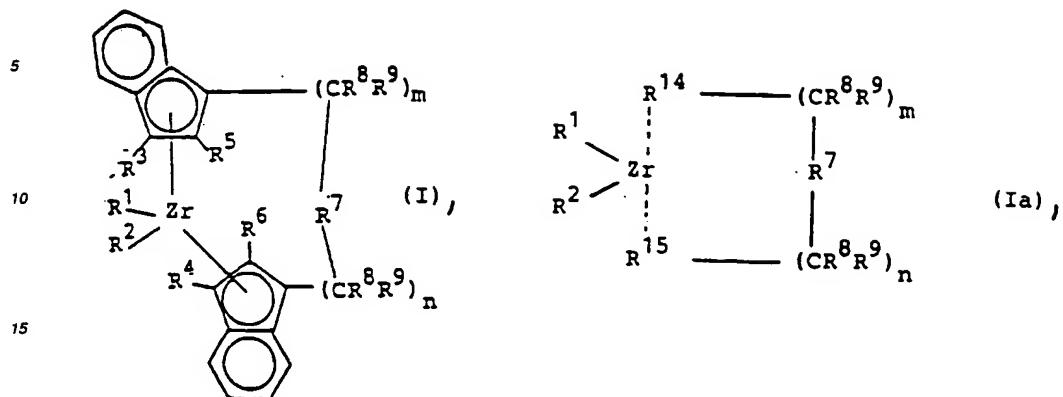
40 für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste R gleich oder verschieden sein können und eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, oder anstelle des Aluminoxans aus einer Mischung eines Aluminoxans der Formel II und/oder der Formel III mit einer Verbindung AlR<sub>3</sub> besteht, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetallkomponente mindestens ein Zirkonocen der Formel I und mindestens ein Zirkonocen der Formel Ia oder alternativ mindestens 2 Zirkonocene

45

50

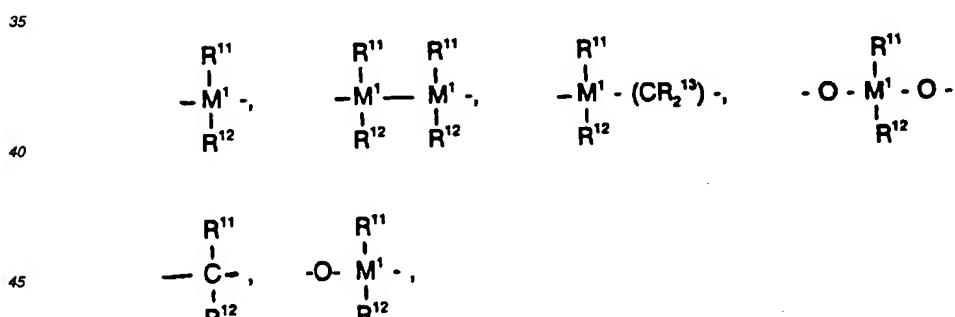
55

der Formel I verwendet werden.



20

	R <sub>1</sub> und R <sub>2</sub>	gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkylgruppe, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkoxygruppe, eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Arylgruppe, eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Aryloxygruppe, eine C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> -Alkenylgruppe, eine C <sub>7</sub> -C <sub>40</sub> -Arylalkylgruppe, eine C <sub>7</sub> -C <sub>40</sub> -Alkylarylgruppe, eine C <sub>8</sub> -C <sub>40</sub> -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,
25	R <sub>3</sub> und R <sub>4</sub>	gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Arylgruppe, einen -NR <sub>10</sub> , -SR <sub>10</sub> , -OSiR <sub>3</sub> <sup>10</sup> , -SiR <sub>3</sub> <sup>10</sup> oder -PR <sub>2</sub> <sup>10</sup> -Rest bedeuten, worin R <sup>10</sup> ein Halogenatom, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkylgruppe oder eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Arylgruppe ist,
30	R <sub>5</sub> und R <sub>6</sub>	gleich oder verschieden sind und die für R <sup>3</sup> und R <sup>4</sup> genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R <sup>5</sup> und R <sup>6</sup> nicht Wasserstoff sind,



=BR<sup>11</sup>, =AIR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO, =PR<sup>11</sup> oder =P(O)R<sup>11</sup> ist, wobei

55 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylygruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyarylgruppe bedeuten oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und M<sup>1</sup> Silizium, Ger-

$R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und die für  $R^{11}$  genannte Bedeutung haben.

EP 0 516 018 B1

R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zirkonatom eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten und m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R<sup>7</sup> einen Rest



15

und n plus m null oder 1 bedeuten.

20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der Formel I rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid oder rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet wird.

25 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel Ia R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R<sup>7</sup> einen Rest



35

n+m null oder 1 und  
R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und Fluorenyl, Indenyl oder ein substituiertes Cyclopentadienyl bedeuten.

40 5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der Formel Ia rac-Phenyl(methyl)silyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, Isopropyliden(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2,3,5-trimethyl-1-cyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylgermyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl, rac-Phenyl(vinyl)silyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid,

45



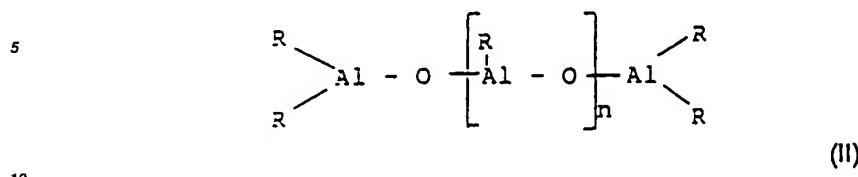
50

rac-Dimethylsilyl(2,4-dimethylcyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Isopropyliden(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Ethylen(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Methylen(3-t-butyl-1-cyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid oder rac-Dimethylsilyl(4,7-dimethyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid verwendet wird.

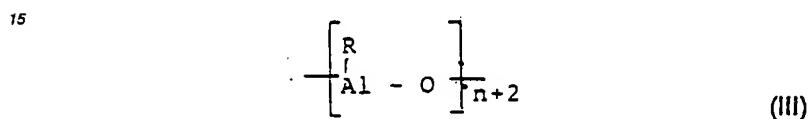
55

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Propylen polymerisiert wird.

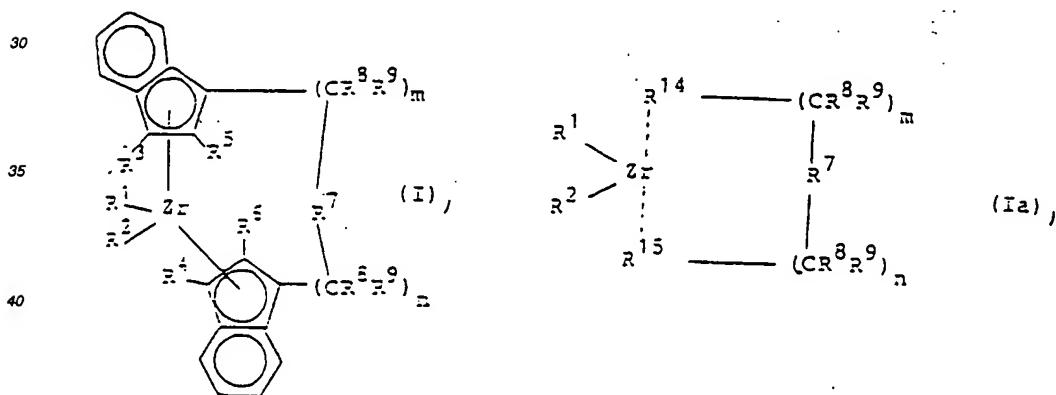
#### 7. Katalysator, welcher aus einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) und einem Alumininoxan der Formel II



für den linearen Typ und/oder der Formel III

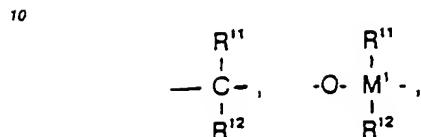
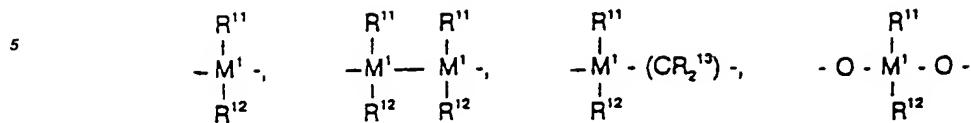


für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste R gleich oder verschieden sein können und eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, oder anstelle des Aluminoxans aus einer Mischung eines Aluminoxans der Formel II und/oder der Formel III mit einer Verbindung AlR<sub>3</sub> besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallkomponente mindestens ein Zirkonocen der Formel I und mindestens ein Zirkonocen der Formel Ia oder alternativ mindestens 2 Zirkonocene der Formel I enthalten



45

50	R <sup>1</sup> und R <sup>2</sup>	gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkylgruppe, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkoxygruppe, eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Arylgruppe, eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Aryloxygruppe, eine C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> -Alkenylgruppe, eine C <sub>7</sub> -C <sub>40</sub> -Arylalkylgruppe, eine C <sub>7</sub> -C <sub>40</sub> -Alkylarylgruppe, eine C <sub>8</sub> -C <sub>40</sub> -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,
55	R <sup>3</sup> und R <sup>4</sup>	gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Arylgruppe, einen -NR <sub>2</sub> <sup>10</sup> , -SR <sup>10</sup> , -OSiR <sub>3</sub> <sup>10</sup> , -SiR <sub>3</sub> <sup>10</sup> oder -PR <sub>2</sub> <sup>10</sup> -Rest bedeuten, worin R <sup>10</sup> ein Halogenatom, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkylgruppe oder eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Arylgruppe ist,
	R <sup>5</sup> und R <sup>6</sup>	gleich oder verschieden sind und die für R <sup>3</sup> und R <sup>4</sup> genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R <sup>5</sup> und R <sup>6</sup> nicht Wasserstoff sind,
	R <sup>7</sup>	



=BR11, =AIR11, -Ge-, Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR11, =CO, =PR11, oder =P(O)R11 ist, wobei

20	R <sup>11</sup> , R <sup>12</sup> und R <sup>13</sup>	gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkylgruppe, C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Fluoralkylgruppe, eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Arylgruppe, eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Fluorarylgruppe, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkoxygruppe, eine C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> -Alkenylgruppe, eine C <sub>7</sub> -C <sub>40</sub> -Arylalkylgruppe, eine C <sub>8</sub> -C <sub>40</sub> -Arylalkenygruppe, eine C <sub>7</sub> -C <sub>40</sub> -Alkyarylgruppe bedeuten oder R <sup>11</sup> und R <sup>12</sup> oder R <sup>11</sup> und R <sup>13</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und M1 Silizium, Germanium oder Zinn ist,
25	R <sup>8</sup> und R <sup>9</sup> R <sup>14</sup> und R <sup>15</sup>	gleich oder verschieden sind und die für R <sup>11</sup> genannte Bedeutung haben, gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zirkonatom eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten und
30		m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist

8. Katalysator gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R<sup>7</sup> einen Rest

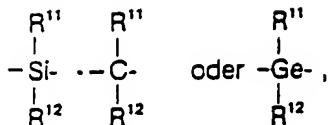


und  $n$  plus  $m$  null oder 1 bedeuten

45 9. Katalysator gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der Formel I rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid oder rac-Pheny(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid erhalten ist.

50 10. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel Ia R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor.

R<sup>7</sup> einen Rest



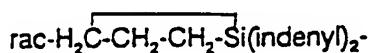
10

$n+m$  null oder 1 und

R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> gleich oder verschieden sind und Fluorenyl, Indenyl oder ein substituiertes Cyclopentadienyl bedeuten.

11. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der Formel Ia rac-Phenyl(methyl)silyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, Isopropyliden(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2,3,5-trimethyl-1-cyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylgermyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(indenyl)-zirkondimethyl.

20



#### **zirkondichlorid.**

25

**rac-Phenyl(vinyl)silyl(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2,4-dimethylcyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid rac-Isopropyliden(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Ethylen(indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid, rac-Methylen(3-t-butyl-1-cyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid oder rac-Dimethylsilyl(4,7-dimethyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid enthalten ist.**

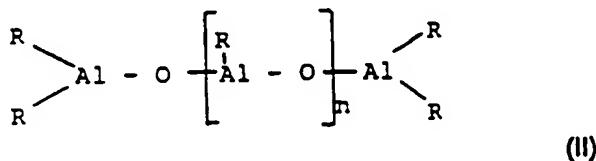
30

12. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 - 11, worin die Metallocene auf einen Träger aufgebracht sind.
13. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 - 12, worin die Metallocene vorpolymerisiert sind.
14. Verwendung eines Katalysators gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 13 zur Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel  $R^aCH = CHR^b$ , worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können.

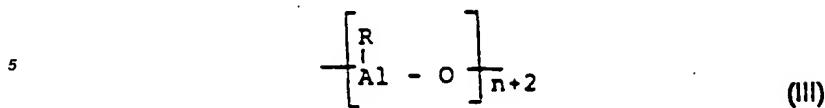
Chaitanya

45 1. A process for the preparation of a polyolefin which has a molecular weight distribution  $M_w/M_n$  of  $\geq 3.0$  and which may be monomodal, bimodal or multimodal, by polymerization or copolymerization of an olefin of the formula  $R^aCH=CHR^b$  in which  $R^a$  and  $R^b$  are identical or different and are a hydrogen atom or an alkyl radical having 1 to 14 carbon atoms, or  $R^a$  and  $R^b$ , together with the atoms connecting them, can form a ring, at a temperature of from -60 to 200°C, at a pressure of from 0.5 to 100 bar, in solution, in suspension or in the gas phase, in the presence of a catalyst comprising a transition-metal component (metallocene) and an aluminoxane of the formula II

50

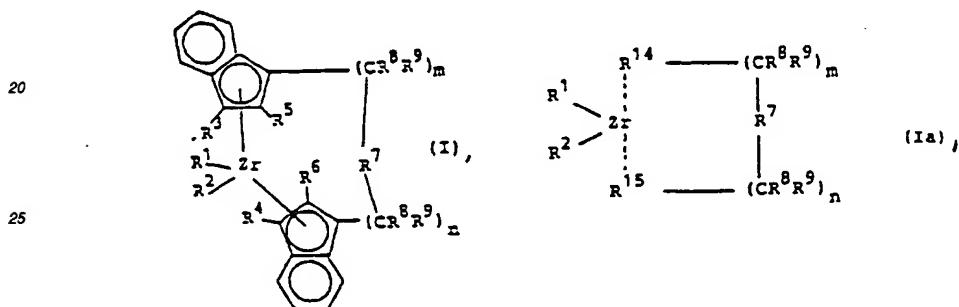


for the linear type and/or of the formula III



10 for the cyclic type, where, in the formulae II and III, the radicals R may be identical or different and are a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-fluoroalkyl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-aryl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-fluoroaryl group or hydrogen, and n is an integer from 0 to 50, or, instead of the aluminoxane, comprising a mixture of an aluminoxane of the formula II and/or of the formula III with a compound AlR<sub>3</sub>, which comprises using, as the transition-metal component, at least one zirconocene of the formula I and at least one zirconocene of the formula Ia or alternatively at least 2 zirconocenes of the formula I

15



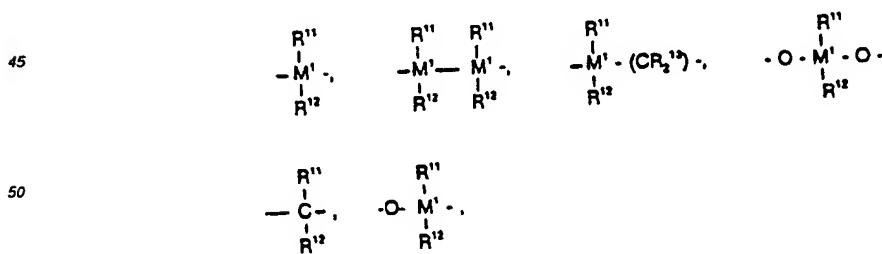
30 in which

R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are identical or different and are a hydrogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryloxy group, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylkyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-alkylaryl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-arylaalkenyl group or a halogen atom,

35 R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group, which may be halogenated, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, or an -NR<sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>10</sup> or -PR<sub>2</sub><sup>10</sup> radical, in which R<sup>10</sup> is a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group or a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group,

40 R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are identical or different and are as defined for R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, with the proviso that R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are not hydrogen,

45 R<sup>7</sup> is



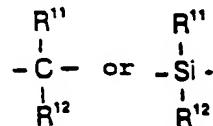
55 =BR<sup>11</sup>, =AlR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO, =PR<sup>11</sup> or =P(O)R<sup>11</sup>,  
where  
R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-fluoroalkyl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-fluoroaryl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy group, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylkyl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-arylaalkenyl group or a C<sub>7</sub>-

EP 0 516 018 B1

$C_{40}$ -alkylaryl group, or  $R^{11}$  and  $R^{12}$  or  $R^{11}$  and  $R^{13}$ , in each case together with the atoms connecting them, form a ring, and  
 M<sup>1</sup> is silicon, germanium or tin,

5       $R^8$  and  $R^9$       are identical or different and are as defined for  $R^{11}$ .  
 R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup>      are identical or different and are a monocyclic or polycyclic hydrocarbon radical which can  
 form a sandwich structure together with the zirconium atom, and  
 m and n      are identical or different and are zero, 1 or 2, where m plus n is zero, 1 or 2.

10     2. The process as claimed in claim 1, wherein, in the formula I,  $R^1$  and  $R^2$  are identical or different and are methyl or chlorine,  $R^3$  and  $R^4$  are hydrogen,  $R^5$  and  $R^6$  are identical or different and are methyl, ethyl or trifluoromethyl,  $R^7$  is a



20     radical,  
 and n plus m is zero or 1.

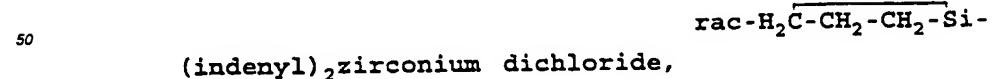
25     3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the compound of the formula I is rac-dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-ethylene(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-methylethylene(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride or rac-phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride.

30     4. The process as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein, in formula Ia,  $R^1$  and  $R^2$  are identical or different and are methyl or chlorine,  
 R<sup>7</sup> is a



40     radical,  
 n + m is zero or 1 and R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> are identical or different and are fluorenyl, indenyl or a substituted cyclopentadienyl.

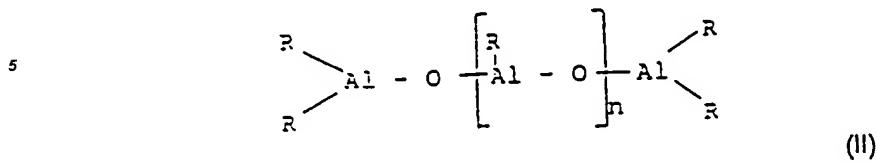
45     5. The process as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the compound of the formula Ia is rac-phenyl(methyl)silyl(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, diphenylmethene(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, isopropylidene(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, rac-dimethylsilyl(2,3,5-trimethyl-1-cyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-dimethylsilyl(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-dimethylgermyl(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-dimethylsilyl(indenyl)<sub>2</sub>dimethylzirconium, rac-phenyl(vinyl)silyl(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride,



55     rac-dimethylsilyl-(2,4-dimethylcyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-isopropylidene(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-ethylene(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-methylene(3-t-butyl-1-cyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride or rac-dimethylsilyl(4,7-dimethyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride.

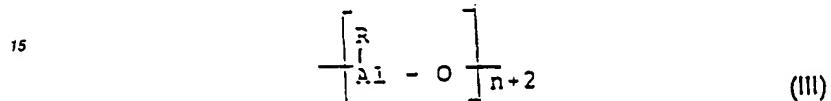
6. The process as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein propylene is polymerized.

7. A catalyst comprising a transition-metal component (metallocene) and an aluminoxane of the formula II



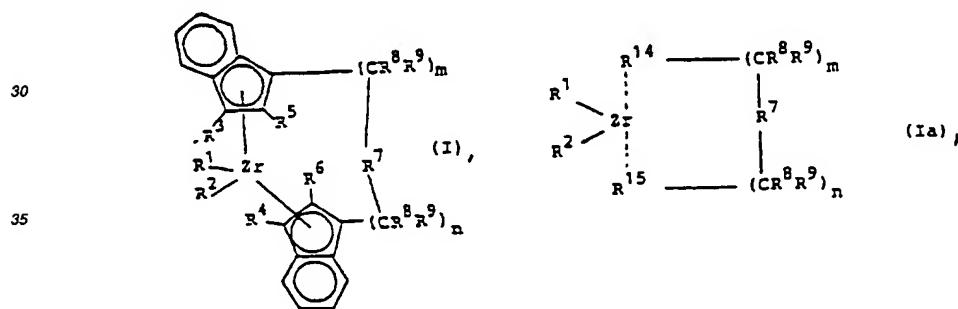
10

for the linear type and/or of the formula III



20

for the cyclic type, where, in the formulae II and III, the radicals R may be identical or different and are a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-fluoroalkyl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-aryl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-fluoroaryl group or hydrogen, and n is an integer from 0 to 50, or, instead of the aluminoxane, comprising a mixture of an aluminoxane of the formula II and/or of the formula III with a compound AlR<sub>3</sub>, wherein the transition-metal component comprises at least one zirconocene of the formula I and at least one zirconocene of the formula Ia or alternatively at least 2 zirconocenes of the formula I



40

in which

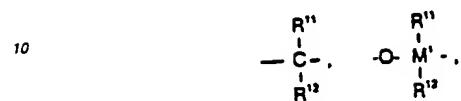
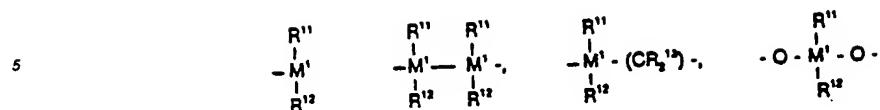
45      R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup>      are identical or different and are a hydrogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryloxy group, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylkyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-alkylaryl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkenyl group or a halogen atom,

50      R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>      are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group, which may be halogenated, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, or an -NR<sub>2</sub><sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>10</sup> or -PR<sub>2</sub><sup>10</sup> radical, in which R<sup>10</sup> is a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group or a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group,

55      R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup>      are identical or different and are as defined for R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, with the proviso that R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are not hydrogen,

55

R<sup>7</sup> is



*15* =BR11 =AIR11, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR11, =CO, =PR11 or =P(O)R11,  
where

**R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup>** are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-fluoroalkyl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-fluoroaryl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy group, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylkyl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-arylklenyl group or a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-alkaryl group, or R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> or R<sup>11</sup> and R<sup>13</sup>, in each case together with the atoms connecting them, form a ring, and

25 R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> M1 is silicon, germanium or tin,  
 R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> are identical or different and are as defined for R11,  
 m and n are identical or different and are a monocyclic or polycyclic hydrocarbon radical which can form a sandwich structure together with the zirconium atom, and  
 are identical or different and are zero, 1 or 2, where m plus n is zero, 1 or 2.

8. A catalyst as claimed in claim 7, wherein, in the formula I, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are identical or different and are methyl or chlorine, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are hydrogen, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are identical or different and are methyl, ethyl or trifluoromethyl, R<sup>7</sup> is a



radical,  
and  $n$  plus  $m$  is zero or 1.

45 9. A catalyst as claimed in claim 7 or 8, wherein the compound of the formula I is rac-dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-ethylene(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-methylethylene(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride or rac-phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride.

10. A catalyst as claimed in one or more of claims 7 to 9, wherein, in formula Ia, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are identical or different and are methyl or chlorine,  
R<sup>7</sup> is a



radical,

$n + m$  is zero or 1 and  $R^{14}$  and  $R^{15}$  are identical or different and are fluorenyl, indenyl or a substituted cyclopentadienyl.

5 11. A catalyst as claimed in one or more of claims 7 to 10, wherein the compound of the formula Ia is rac-phenyl(methyl)silyl(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, diphenylmethylene(9-fluorenyl) (cyclopentadienyl)zirconium dichloride, isopropylidene(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, rac-dimethylsilyl(2,3,5-trimethyl-1-cyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-dimethylsilyl(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-dimethylgermyl(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-dimethylsilyl(indenyl)<sub>2</sub>dimethylzirconium, rac-phenyl(vinyl)silyl(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride,

10



15

rac-dimethylsilyl(2,4-dimethylcyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-isopropylidene(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-ethylene(indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-methylene(3-t-butyl-1-cyclopentadienyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride or rac-dimethylsilyl(4,7-dimethyl-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride.

20

12. A catalyst as claimed in one or more of claims 7 - 11, in which the metallocenes are applied to a carrier.

13. A catalyst as claimed in one or more of claims 7 - 12, in which the metallocenes are prepolymerized.

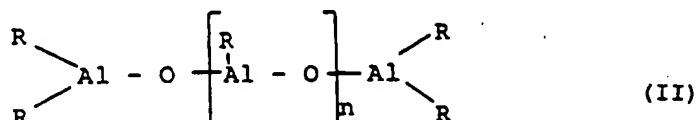
25 14. The use of a catalyst as claimed in one or more of claims 7 to 13 for the polymerization or copolymerization of an olefin of the formula  $R^a\text{CH} = \text{CHR}^b$ , in which  $R^a$  and  $R^b$  are identical or different and are a hydrogen atom or an alkyl radical having 1 to 14 carbon atoms, or  $R^a$  and  $R^b$ , together with the atoms connecting them, can form a ring.

#### Revendications

30

1. Procédé pour la préparation d'une polyoléfine ayant une distribution de masse moléculaire  $M_w/M_n \geq 3,0$  qui peut être monomodale, bimodale ou multimodale, par polymérisation ou copolymérisation d'une oléfine de formule  $R^a\text{CH} = \text{CHR}^b$ , dans laquelle  $R^a$  et  $R^b$  sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 14 atomes de carbone, ou  $R^a$  et  $R^b$  avec les atomes qui les relient peuvent former un cycle, à une température de -60 à 200 °C, sous une pression de 0,5 à 100 bar, en solution, en suspension ou en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur composé d'un composant à métal de transition (métallocène) et d'un aluminoxane de formule II :

40



45

pour le type linéaire, et/ou de formule III :

50

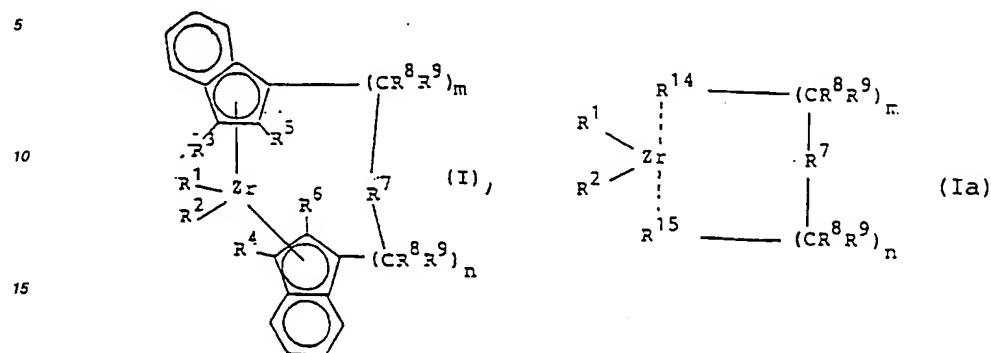


55

pour le type cyclique, dans les formules II et III, les radicaux R pouvant être identiques ou différents et représenter un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un groupe fluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un groupe fluoraryl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou l'hydrogène et n est un nombre entier de 1 à 50, ou, au lieu de l'aluminoxane, composé d'un mélange d'un aluminoxane de formule II et/ou de formule III avec un composé AlR<sub>3</sub>, caractérisé en ce qu'en tant que constituant

EP 0 516 018 B1

à métal de transition on utilise au moins un zirconocène de formule I et au moins un zirconocène de formule Ia ou, alternativement, au moins deux zirconocènes de formule I :



20

où

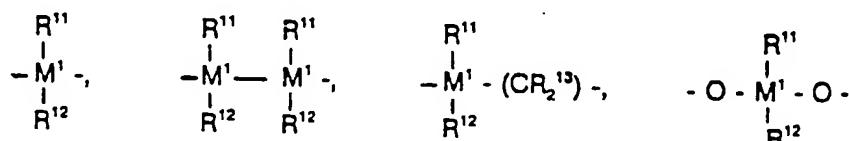
25

R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryloxy en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe alkylaryle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> ou un atome d'halogène, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> qui peut être halogéné, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un radical -NR<sub>2</sub><sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>10</sup> ou -PR<sub>2</sub><sup>10</sup>, où R<sup>10</sup> représente un atome d'halogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> sont identiques ou différents et ont les significations citées pour R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> à la condition que R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> ne soient pas l'hydrogène,

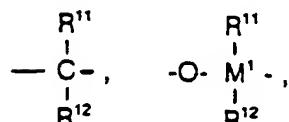
30

R<sup>7</sup>

35



40



45

=BR<sup>11</sup>, =AlR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO =PR<sup>11</sup> ou =P(O)R<sup>11</sup>  
où

50

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> et R<sup>13</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe fluoralkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe fluoraryl en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe alkylaryle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, ou R<sup>11</sup> et R<sup>12</sup> ou R<sup>11</sup> et R<sup>13</sup> chacun avec l'atome qui les relie forment un cycle et

M' est le silicium, le germanium ou l'étain,

55

R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup> sont identiques ou différents et ont la signification donnée pour R<sup>11</sup>,

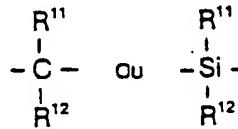
R<sup>14</sup> et R<sup>15</sup> sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné mono- ou multinucléé qui peut former avec l'atome de zirconium une structure sandwich, et

m et n sont identiques ou différents et valent 0, 1 ou 2, m plus n valant 0, 1 ou 2.

EP 0 516 018 B1

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la formule I, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent le méthyle ou le chlore, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent l'hydrogène, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> sont identiques ou différents et représentent méthyle, éthyle ou trifluorométhyle, R<sup>7</sup> représente un radical

5



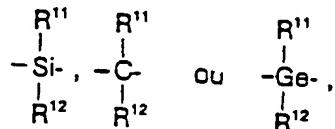
10

et n plus m valent 0 ou 1.

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que composés de formule I le dichlorure de rac-diméthylsilyl(2-méthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-éthylène(2-méthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-diphénylsilyl-(2-méthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-méthyl-éthylène(2-méthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium et le dichlorure de rac-phényl(méthyl)silyl(2-méthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium.

20 4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans la formule la R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent méthyle ou le chlore, R<sup>7</sup> représente un radical

25

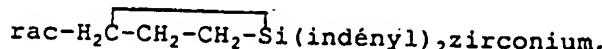


30

n + m valent 0 ou 1 et

R<sup>14</sup> et R<sup>15</sup> sont identiques ou différents et représentent fluorényle, indényle et un cyclopentadiényle substitué.

35 5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que composé de formule Ia le dichlorure de rac-phényl(méthyl)silyl(indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de diphénylméthylène(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium, le dichlorure d'isopropylidène(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium, le dichlorure de rac-diméthylsilyl(2,3,5-triméthyl-1-cyclopentadiényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-diméthylsilyl(indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-diméthylgermyl(indényl)<sub>2</sub>zirconium, le rac-diméthylsilyl(indényl)<sub>2</sub>zirconiumdiméthyle, le dichlorure de rac-phényl(vinyl)silyl(indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de



45

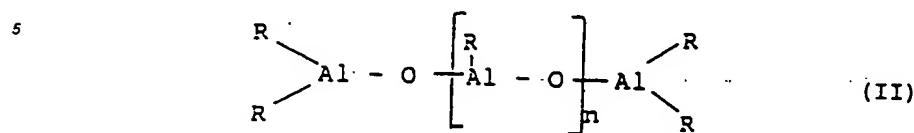
le dichlorure de rac-diméthylsilyl(2,4-diméthylcyclo-pentadiényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-isopropyldène(indényl)zirconium, le dichlorure de rac-diméthylsilyl(2-méthyl-4,5,6,7-tétrahydro-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-éthylène-(indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-méthylène(3-t-butyl-1-cyclopentadiényl)<sub>2</sub>zirconium ou le dichlorure de rac-diméthylsilyl(4,7-diméthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium.

50

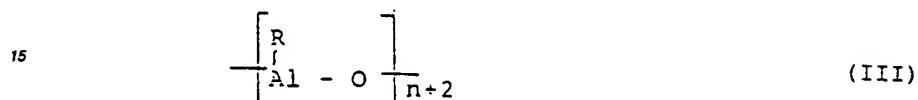
6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on polymérisé le propylène.

55

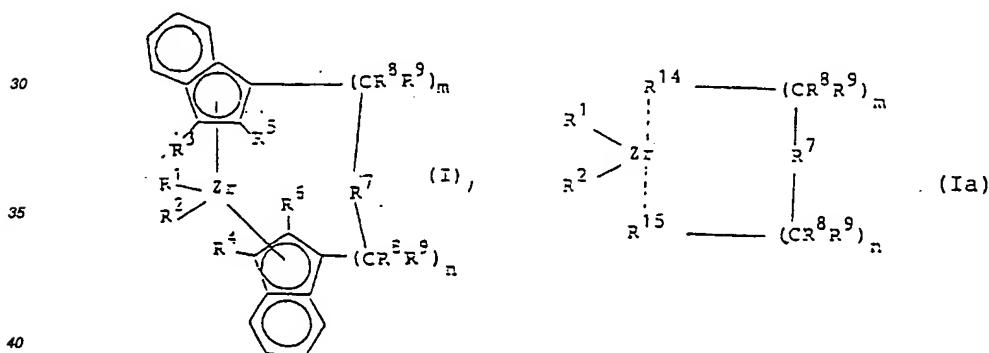
#### 7. Catalyseur composé d'un composant à métal de transition (métallocène) et d'un aluminoxane de formule II :



10 pour le type linéaire, et/ou de formule III :



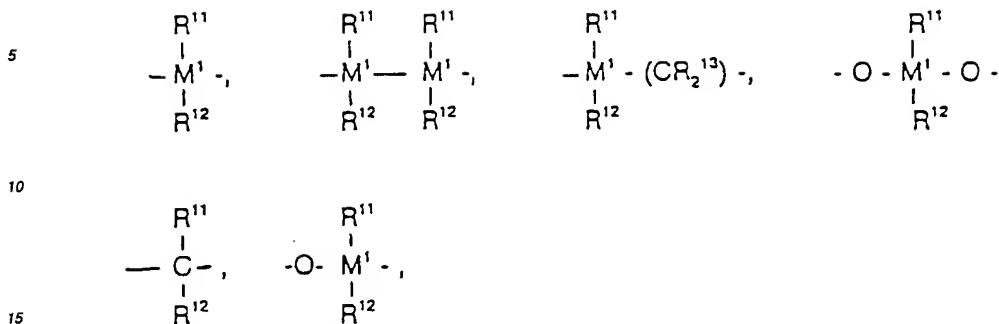
pour le type cyclique, dans les formules II et III, les radicaux R pouvant être identiques ou différents et représenter un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un groupe fluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un groupe fluoraryl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou l'hydrogène et n est un nombre entier de 0 à 50, ou au lieu de l'aluminoxane composé d'un mélange d'un aluminoxane de formule II et/ou de formule III avec un composé AlR<sub>3</sub>, caractérisé en ce que le constituant à métal de transition contient au moins un zirconocène de formule I et au moins un zirconocène de formule la ou, alternativement, au moins deux zirconocènes de formule I ;



45 où R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryloxy en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe alkylaryle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> ou un atome d'halogène, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> qui peut être halogéné, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un radical -NR<sub>2</sub><sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>10</sup> ou -PR<sub>2</sub><sup>10</sup>, où R<sup>10</sup> représente un atome d'halogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, 50 R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> sont identiques ou différents et ont les significations citées pour R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> à la condition que R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> ne soient pas l'hydrogène,

EP 0516 018 B1

R7



=BR<sup>11</sup>, =AIR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO, =PR<sup>11</sup> ou =P(O)R<sup>11</sup>  
où

20 R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe fluoralkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe fluoraryl en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe alkylaryl en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, ou R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> ou R<sub>11</sub> et R<sub>13</sub> chacun avec les atomes qui les relient forment un cycle et

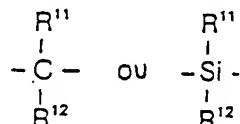
25 M1 est le silicium, le germanium ou l'étain,

R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup> sont identiques ou différents et ont la signification donnée pour B<sup>11</sup>

R<sup>14</sup> et R<sup>15</sup> sont identiques ou différents et ont la signification donnée pour R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup> et R<sup>15</sup> sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné mono- ou multinuclé qui peut former avec l'atome de zirconium une structure sandwich, et

8. Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que dans la formule I R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent méthyle ou le chlore, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent l'hydrogène, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> sont identiques ou différents et représentent méthyle, éthyle ou trifluorométhyle, R<sup>7</sup> représente un radical.

35



40

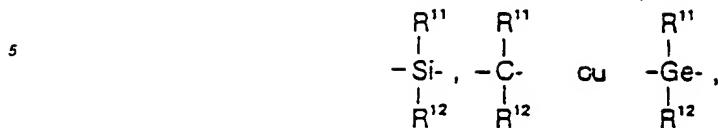
et  $n$  plus  $m$  valent 0 ou 1.

45 9. Catalyseur selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'il contient en tant que composés de formule I le dichlorure de rac-diméthylsilyl(2-méthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-éthylène(2-méthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-diphénylsilyl(2-méthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-méthyléthylène(2-méthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium et le dichlorure de rac-phényl(méthyl)silyl(2-méthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium.

50 10. Catalyseur selon une ou plusieurs des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que dans la formule la R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent méthyle ou le chlore

55

R<sup>7</sup> représente un radical



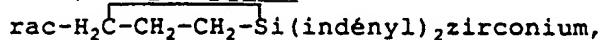
10

n + m valent 0 ou 1 et

R<sup>14</sup> et R<sup>15</sup> sont identiques ou différents et représentent fluorényle, indényle et un cyclopentadiényle substitué.

11. Catalyseur selon une ou plusieurs des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que composé de formule la le dichlorure de rac-phényl(méthyl)silyl(indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de diphenylméthylène(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium, le dichlorure d'isopropylidène(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium, le dichlorure de rac-diméthylsilyl(2,3,5-triméthyl-1-cyclopentadiényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-diméthylsilyl(indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-diméthylgermyl(indényl)<sub>2</sub>zirconium, le rac-diméthylsilyl(indényl)<sub>2</sub>zirconiumdiméthyle, le dichlorure de rac-phényl(vinyl)silyl(indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de

20



25 le dichlorure de rac-diméthylsilyl(2,4-diméthylcyclopentadiényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-isopropyliène(indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-diméthylsilyl(2-méthyl-4,5,6,7-tétrahydro-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-éthylène(indényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-méthylène(3-t-butyl-1-cyclopentadiényl)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-diméthylsilyl(4,7-diméthyl-1-indényl)<sub>2</sub>zirconium.

30 12. Catalyseur selon une ou plusieurs des revendications 7 à 11 où les métallocènes sont déposés sur un support.

13. Catalyseur selon une ou plusieurs des revendications 7 à 12 où on polymérise préalablement les métallocènes.

35 14. Utilisation d'un catalyseur selon une ou plusieurs des revendications 7 à 13 pour la polymérisation ou copolymérisation d'une oléfine de formule R<sup>a</sup>CH=CHR<sup>b</sup>, dans laquelle R<sup>a</sup> et R<sup>b</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 14 atomes de carbone, ou R<sup>a</sup> et R<sup>b</sup> peuvent former un cycle avec les atomes qui les relient.

40

45

50

55

**EP0516018 A2**

**Process for preparing olefin polymers with large molecular weight distribution**

**HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

**Inventor(s):** Winter, Andreas, Dr. ;Dolle, Volker, Dr. ;Spaleck, Walter, Dr.

**Application No.** EP92108788 A2 A3 EP, **Filed** 19920525, A2 **Published** 19921202 ,A3 **Published** 19930303

**Abstract:** Polyolefins having a molecular weight distribution Mw/Mn of = 3, which may be monomodal, bimodal or multimodal, are obtained by polymerisation or copolymerisation of olefins of the formula RCH=CHR, in which a catalyst system comprising an aluminoxane and a transition-metal component (metallocene) is used, where the transition-metal component comprises at least one zirconocene of formula I and at least one zirconocene of the formula Ia or alternatively at least 2 zirconocenes of the formula I.

**Int'l Class:** C08F004642; C08F01000

**Priority:** DE 4117259 19910527

**Designated States:** AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

**Patents Cited:**

EP0128046 (A) [0]

EP0226463 (A) [0]

EP0128045 (AD) [0]

EP0310734 (AD) [0]

EP0399348 (A) [0]

**Patents Citing This One (30):**

EP0645401B1	20011205 Basell Polyolefine GmbH Process for producing polyolefins
EP1052263A2	20001115 TARGOR GmbH Transition-metal compounds, catalyst systems, process for their preparation and use in the polymerisation of olefins
EP0742799B1	19980819 Basell Technology Company B.V. ETHYLENE COPOLYMERS
US6518386B1	20030211 Basell Technology Company BV Metallocene compounds, process for their preparation thereof, and their use in catalysts for the polymerization of olefins
US6339134B1	20020115 Univation Technologies, LLC Polymerization process for producing easier processing polymers
US6150481A1	20001121 Targor GmbH Process for the preparation of polyolefins
EP0643084A2	19950315 BASF Aktiengesellschaft Process for producing multi-phase homo- or copolymers of C2-C10-alkenes in one reaction zone
EP0643084B1	19990310 BASF Aktiengesellschaft Process for producing multi-phase homo- or copolymers of C2-C10-alkenes in one reaction zone

US5700886A1	19971223 Hoechst Aktiengesellschaft Process for the preparation of polyolefins
US5696045A1	19971209 NotAvailable Process for the preparation of polyolefins
WO9941293A1	19990819 BASF AKTIENGESELLSCHAFT INJECTION-STRETCH-BLOW MOULDED CONTAINERS MADE OF OLEFIN POLYMERS
US6051728A1	20000418 Montell Technology Company BV Metallocene compounds, process for their preparation, and their use in catalysts for the polymerization of olefins
US6162937A1	20001219 Montell Technology Company B.V. Process for preparing cyclopentadienyl compounds
US6207606B1	20010327 Univation Technologies, LLC Mixed catalysts and their use in a polymerization process
WO9960032A1	19991125 UNIVATION TECHNOLOGIES LLC MIXED CATALYSTS AND THEIR USE IN A POLYMERIZATION PROCESS
EP0611795A1	19940824 MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITEDMITSUBISHI YUKA BADISCHE Co., Ltd. Polypropylene resin expanded particles
EP0611795B1	19970102 MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATIONMITSUBISHI CHEMICAL BASF COMPANY LIMITED Polypropylene resin expanded particles
WO2003033554A1	20030424 UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENES WITH HIGH MELT STRENGTH AND HIGH MELT INDEX RATIO
EP0791609A2	19970827 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT High molecular polypropylene having a broad molecular weight distribution
EP0537686A1	19930421 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Process for preparing an olefinpolymer by using metallocenes having specially substituted indenylligands
EP0791609B1	20030730 Basell Polyolefine GmbH Process for the manufacture of pipes from a propylene-ethylene copolymer
EP0668157A1	19950823 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Heat-sealable polyolefin multilayer films, method of their manufacture and use
WO9622995A1	19960801 MONTELL TECHNOLOGY COMPANY B.V. METALLOCENE COMPOUNDS, PROCESS FOR THEIR PREPRATION, AND THEIR USE IN CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS
EP0668157B1	20030521 Basell Polyolefine GmbH Heat-sealable polyolefin multilayer films, method of their manufacture and use
US6362298B1	20020326 Basell Polypropylen GmbH

High-molecular-weight polypropylene having a broad molecular-weight distribution  
US6664351B1 20031216 Basell Technology Company B.V.

Ethylene copolymers, process for the preparation of ethylene-based polymers and catalyst system used therein  
US6388115B1 20020514 Univation Technologies, LLC

Polymerization process for producing easier processing polymers  
EP0645401A1 19950329 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

Process for producing polyolefins  
US6558808B1 20030506 Basell Polyolefine GmbH

Heat-sealable, polyolefinic multilayer film, process for the production thereof, and the use thereof  
EP0742799A1 19961120 Montell Technology Company bv

ETHYLENE COPOLYMERS, PROCESS FOR THE PREPARATION OF ETHYLENE-BASED POLYMERS AND CATALYST SYSTEM USED THEREIN